



C (45) Patentti myönnetty
Patent mallelet 10 00 1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 9/14

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus – Patentansökning	813733
(22)	Hakemispäivä – Ansökningsdag	23.11.81
(23)	Alkupäivä – Giltighetsdag	23.11.81
(41)	Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	28.05.82
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.87
(86)	Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	27.11.80
	Ruotsi-Sverige(SE) 8008337-1	
	Toteennäytetty-Styrkt	

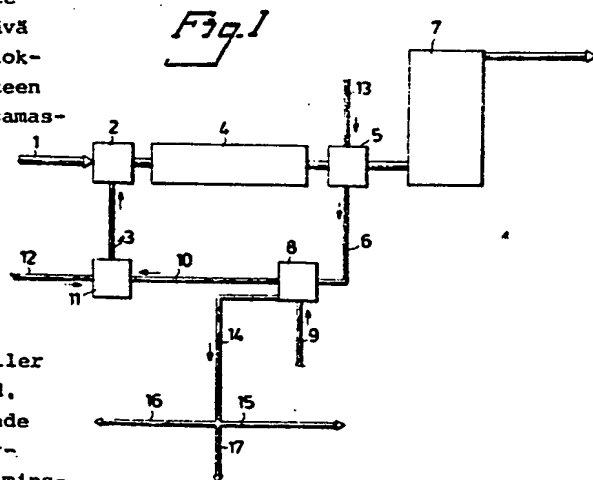
- (71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Box 500, Örnsköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Jonas Arne Ingvar Lindahl, Domsjö, John Rickard Bergström, Domsjö,
Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Menetelmä ligniinin poistamiseksi selluloosamassasta massan valkaisu-
seksi – Förfarande för delignifiering/blekning av cellulosamassa

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää ligniinin poistamiseksi selluloosa-
massasta ja/tai massan valkaisemiseksi pääasiassa klooridiok-
sidilla. Menetelmässä selluloosamassaan lisätään klooridioksi-
dia sisältävää nestettä ja selluloosamassa saatetaan reagoimaan
klooridioksidin kanssa tietyn ajan ennenkuin käytettävissä olevan
aktiivikloorin määrää huomattavasti pienennetään, mahdollisesti
mitättömän pieneen määrään, pienentämällä selluloosamassan muka-
na seuraavaa nestemäärää ja/tai syrjäyttämällä mainittu neste
syötetyllä uudella nesteellä, jolloin aktiiviklooria sisältävä
erotettu neste uuden kloorin ja mahdollisesti uuden klooridiok-
sidin syöttämisen jälkeen pääasiassa lisätään syötettyyn uuteen
selluloosamassaan samassa valkaisuvaiheessa ja/tai selluloosamas-
san toisessa valkaisuvaiheessa.

(57) Sammandrag:

Uppfinninsens avser ett förfarande för delignifiering och/eller
blekning av cellulosamassa medelst huvudsakligen kloridoxid.
I förfarandet tillförs cellulosamassan en vätska innehållande
kloridoxid och cellulosamassan bringas att reagera med klor-
dioxiden en viss tid innan mängden tillgängligt aktivtklor mins-
kas avsevärt, eventuellt till en försumbar mängd, genom att mäng-
den med cellulosamassan följande vätska minskas och/eller nämnda
vätska förtränges med tillförd ny vätska, varvid den avskilda
vätskan innehållande aktivtklor efter att nytt klor och eventu-
ellt ny kloridoxid tillförts huvudsakligen tillsätts tillförd
ny cellulosamassa i samma blekningssteg och/eller cellulosamas-
sa i annat blekningssteg.





Menetelmä ligniinin poistamiseksi selluloosamassasta massan valkaisemiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmän ligniinin poistamiseksi selluloosamassasta ja/tai massan valkaisemiseksi. Selluloosamassalla tarkoitetaan selluloosapitoista ainetta, joka on valmistettu lignoselluloosa-aineesta kuten esimerkiksi puusta, oljista, bagasista, pellavasta ja puuvillasta. Keksintöä voidaan edullisesti soveltaa kemialliseen selluloosamassaan, ts. massaan, joka on valmistettu lignoselluloosa-aineen alkalisen keiton tai sulfiittikeiton avulla. Esimerkkejä alkalisesti keitetystä massoista ovat sulfaattimassa, polysulfidimassa ja soodamassa (ts, massa, joka on keitetty natriumhydroksidin avulla ja mahdollisesti lisäämällä hapetus-pelkistyskatalyyttejä). Keksintöä voidaan myös soveltaa massoihin, joilla on suurempi saanto kuin kemiallisella selluloosamassalla, esimerkiksi puolikemialliseen massaan.

Selluloosamassan ligniininpoisto/valkaisu (seuraavassa valkaisuksi nimitetty) useissa vaiheissa on ennenstään tunnettu. Valkaisusarjan ensimmäisessä osassa suoritettun käsittelyn (ligniiniä poistavan valkaisun) tarkoituksena on poistaa pääosa jäljellä olevasta ligniinistä, eikä se merkittävästi lisää vaaleutta. Käsittelyn loppusosa (vaaleutta lisäävä valkaisu) antaa tulokseksi varsinaisen vaaleuden lisäyksen. Ligniiniä poistava valkaisu suoritetaan käyttämällä valkaisukemikaaleina klooria, klooridioksidia tai niiden seoksia, kun taas vaaleutta lisäävässä valkaisussa käytetään hapettavia kemikaaleja, kuten hypokloriittia, klooridioksidia ja peroksiidia.

Kloorin valmistus on huomattavasti halvempaa kuin klooridioksidin mitä energian tarpeeseen aktiivisen kloorin määrää kohti tulee, mutta kloori reagoi ligniinin ja selluloosamassan hiilihydraattiosan kanssa ja aiheuttaa myrkyllisiä aineita, jotka ovat tyypiltään kloorattuja hiilivetyjä ja kloorattua ligniiniä, jotka päästetään purkuyesistöön.

Klooridioksidi reagoi vain ligniinin kanssa ilman mainittavaa orgaanisten klooriyhdisteiden muodostusta ja vaikutusta selluloosaan ja hemiselluloosaan. Sekoittamalla klooriin klooridioksidia pienennetään vaikutusta selluloosamassan hiilidraattiosaan.

5 Ns. syrjäytysvalkaisussa syrjäytetään valkaisukemikaali, esim. kloori tietyn ajan kuluttua vedellä tai alkaliliuoksella, minkä jälkeen tietyn ajan kuluttua tämä neste vuorostaan syrjäytetään toisella valkaisukemikaaliliuoksella, joka esim. sisältää klooridioksidia, 10 mikä yksinkertaistaa laitteistoa.

Kaikkialla valkaisukemikaaleilla on sekä etuja että haittoja.

Tähän asti tunnetussa tekniikassa ei valkaisukemikaaleja kloori ja klooridioksidi ei ole voitu käyttää optimaalisesti, ts. siten että ao. valkaisukemikaalin 15 etua käytetään hyväksi samalla kun sen epäkohdat poistetaan.

Esillä oleva keksintö kuvaa yllä mainittujen valkaisukemikaalien optimaalista hyväksikäyttöä. Keksinnön 20 kohteena on menetelmä ligniinin poistamiseksi klooridioksidilla, jolloin selluloosamassaan lisätään klooridioksidia sisältävää nestettä ja selluloosamassa saate- taan reagoimaan klooridioksidin kanssa tietyn ajan, ennen- kuin käytettävissä olevan aktiivikloorin määrää pienennetään huomattavasti, mahdollisesti mitättömän pieneen 25 määrään pienentämällä selluloosamassan mukana seuraavaan nesteen määrää ja/tai syrjäyttämällä mainittu neste uudelleen lisätyllä nesteellä. Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että aktiiviklooria sisältävä, erotettu 30 neste kloorilla ja mahdollisesti klooridioksidilla tuoreu- tuksen jälkeen pääasiassa lisätään vasta syötettyyn selluloosamassaan samassa ligniininpoisto/valkaisuvaiheessa ja/tai selluloosamassaan toisessa ligniininpoisto/valkai- suvaiheessa.

Keksinnön mukainen valkaisuvaihe voidaan sijoittaa mihin tahansa kohtaan valkaisusarjassa, ts. sen alkuun, sen keskelle tai sen loppuun. Erityisen edullista on sijoittaa keksinnön mukainen valkaisuvaihe niihin kohtiin, joissa aiemmin on käytetty klooridioksidivaihetta. On täysin mahdollista korvata myös kloorivaiheet keksinnön mukaisella valkaisuvaiheella, esim. valkaisusarjan ensimmäisenä valkaisuvaiheena.

Keksinnön mukainen menetelmä on sovellettavissa sakeudeltaan vaihteleviin selluloosamassoihin. Selluloosamassan on kuitenkin sisällettävä vettä ja oltava mieluuiten veden ympäröimä. Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti selluloosamassan mukana seuraava nestemäärä on valkaisuvaiheen alussa sellainen, että massan sakeus on 2-40 %, sopivasti 3-37 %, edullisesti 8-35 %. Koska keksinnön mukainen valkaisuvaihe voidaan sijoittaa mihin tahansa valkaisusarjan kohtaan, voi edeltävä käsittelyvaihe vaihdella. Kuitenkin on tavallista, että selluloosamassa tulee pesuvaiheesta ja poistuu esimerkiksi pesusuodattimelta yhtenäisenä massarainana, jonka sakeus on 11-16 %. Massarainan annetaan tavallisesti pudota alas ruuviin, jossa se hienonnetaan ja siihen lisätään höyryä halutun lämpötilan saavuttamiseksi.

Selluloosamassa johdetaan sen jälkeen laitteistoon, jossa tapahtuu klooridioksidin sekoitus vesiliuoksena. Selluloosamassaan lisättävä kokonaismäärä aktiiviklooria on ensisijaisesti riippuvainen selluloosamassan ligniinipitoisuudesta ja voi sen tähden vaihdella huomattavasti. Tavallisesti aktiivikloorin lisäys on välillä 0,2 ja 10 % laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta. Klooria sisältävän nesteen lisäyksen vaikutuksesta selluloosamassaan massan sakeus pienenee 1,5-35 %:iin, sopivasti 2,5-30 %:iin, edullisesti 6-25 %:iin. Yllä mainittua sekoituslaitteistoa imitetaan tavallisesti sekoittimeksi. Nämä jaetaan kahteen tyyppiin, nimittäin dynaamiseen sekoittimeen, joka sisältää yhden tai useita liikkuvia osia ja joka on tappisekoittintyyppiä, ja staattiseen sekoittimeen, joka ei sisällä liikkuvia osia. Molempia sekoitintyyppiejä voidaan käyttää kloori-

dioksidin sekoitukseen selluloosamassaan keksinnön mukaisesti.

Klooridioksidia sisältävän nesteen lisäyksen jälkeen selluloosamassa kuljetetaan tavallisesti suspensiona viipymätilayuuteen, jossa valkaisu voi jatkua 0,1 - 30 minuutin, sopivasti 0,2-20 minuutin. edullisesti 0,3-10 minuutin ajan. Lämpötila valkaisun aikana voi vaihdella ja on riippuvainen useista muista parametreista, esim. ajasta. Lämpötila on tavallisesti 20-90°C, sopivasti 30-70°C ja edullisesti 40-60°C.

Sen jälkeen selluloosamassa viedään käsittelykohtaan, jossa käyttämättömiä valkaisukemikaaleja sisältävä neste poistetaan selluloosamassasta. Nesteen erotus selluloosamassasta voi tapahtua eri tavoin. Esimerkiksi selluloosamassalle, joka tavallisesti on suspensiona, voidaan suorittaa puristus niin, että massan sakeus suurenee. Aktiiviklooria sisältävä neste voidaan myös erottaa syryttämällä se vasta syötetyllä nesteellä. Kahta yllä mainittua menetelmää voidaan myös käyttää yhdistelmänä. On tayloriteltavaa mahdollisuuksien mukaan pienentää selluloosamassaan käytettävissä olevaa aktiivikloorimäärää, niin että tämä määrä muodostuu mitättömän pieneksi.

Aktiiviklooria sisältävä neste otetaan talteen ja tuoreutetaan ensisijaisesti kloorilla. Lisättävän kloorimäärän tulee olla 10-35 %. sopivasti 15-30 %, edullisesti 22-26 % nesteessä jo olevasta aktiivikloorimäärästä. Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisesti tuoreutettu neste kierrätetään uudelleen vasta syötettyyn selluloosamassaan samassa valkaisuvaiheessa, ja se muodostaa sen klooridioksidia sisältävän nesteen, joka lisätään selluloosamassaan valkaisuvaiheen alussa. Sinä aikana, joka kuluu kloorin lisäyksestä uudelleen kierrätettyyn nesteeseen tämän lisäykseen vasta syötettyyn selluloosamassaan, kloori muuttuu pääasiassa klooridioksidiksi.

Jotta tuoreutettu neste sisältäisi riittävän määrän klooridioksidia, on tavallisesti tarpeen lisätä myös tietty määrä tuoretta klooridioksidia.

5 Tuoreen klooridioksidin lisäys erotettuun nesteseen voi tapahtua joko ennen kloorin lisäystä, yhdessä sen kanssa tai sen jälkeen. Täysin puhtaan klooridioksidin valmistus on tunnetusti vaikeaa. Tekninen klooridioksidi sisältää tavallisesti tietyn määrän klooria, ja
10 vaikka kloorin osuus nousee noin 30 %:iin, tämä seos sisällytetään käsitteeseen klooridioksidi. Lisättävän tuoreen klooridioksidin määrä on 10 -70%, sopivasti 20-65 %, edullisesti 40-60 %, vaiheeseen lisäystä tuoreen aktiivikloorin kokonaismäärästä.

Kloorilla tuoreutettu erotettu neste voidaan ottaa talteen myös muilla tavoin. Keksinnön erään suoritusmuodon
15 mukaisesti mainittu neste jaetaan kahdeksi osavirraksi, joista toinen osavirta kierrätetään uudelleen ja lisätään yasta syötettyyn selluloosamassaan samassa valkaisu-
vaiheessa tuoreella klooridioksidilla täydennyksen jälkeen ja toinen johdetaan taaksepäin tai eteenpäin valkaisu-
20 jassa johonkin toiseen klooridioksidivaiheeseen tai vielä toiseen valkaisuvaiheeseen, jossa käytetään klooria sisältäviä valkaisukemikaaleja. Nämä valkaisuvaiheet voivat olla tavanomaisia tai keksinnön mukaisia.

On myös mahdollista johtaa koko erotettu, kloorilla
25 tuoreutettu nestemäärä taaksepäin tai eteenpäin valkaisusarjassa johonkin toiseen klooridioksidivaiheeseen tai vielä toiseen valkaisuvaiheeseen, jossa käytetään klooria sisältäviä valkaisukemikaaleja. Tässä tapauksessa on tuoretta klooridioksidia koko ajan lisättävä selluloosamassaan
30 lähtövalkaisuvaiheen alussa. Jos erotettu, kloorilla tuoreutettu neste viedään taaksepäin valkaisu-sarjassa, ts. myöhemmin sijaitsevaan valkaisuvaiheeseen, ei aina ole

tarpeen lisätä tuoretta klooridioksidia nesteeseen, koska selluloosamassalla tässä valkaisusarjan kohdassa on pienempi ligniinipitoisuus kuin mitä asianlaita on selluloosamassan kohdalla alkuvaiheessa, ts. vaiheessa, josta erotettu neste on peräisin. Jos erotettu, kloorilla tuoreutettu neste viedään taaksepäin valkaisusarjassa, ts. aiemmin sijaitsevaan valkaisuvaiheeseen, on asianlaita päinvastainen, ts. selluloosamassan suuri ligniinipitoisuus tässä kohdassa vaatii erotetun nesteen tuoreutusta klooridioksidilla.

Tietysti on myös mahdollista suorittaa erotetun nesteen yllä mainittu jako kahdeksi osavirraksi sen jälkeen, kun erotettu neste on tuoreutettu sekä kloorilla että klooridioksidilla. Edelleen on mahdollista viedä erotetun nesteen suurempi tai pienempi osa kloorilla ja mahdollisesti klooridioksidilla tuoreutuksen jälkeen alkuvalkaisimosta erilliseen valkaisimoon ja muihin käyttökohteisiin, esimerkiksi jätteen käsittelyyn.

Kuten edellä mainittiin, yllä mainittu neste voidaan erottaa selluloosamassasta useilla tavoilla. Jos tähän tehtävään käytetään puristinta, selluloosamassa sisältää edelleen merkittävän määrän aktiiviklooria, jolloin valkaisimon hyvän taloudellisuuden takia on välttämätöntä antaa selluloosamassan reagoida jäljellä olevan aktiivikloorin kanssa toisessa vaiheessa. Viipymäastialla on oltava sellainen tilavuus, että reaktio saa jatkua 0,1-60 minuutin, sopivasti 0,2-45 minuutin, edullisesti 0,3-30 minuutin ajan. Tämän ajan jälkeen aktiivikloorin jäämämäärä on hyvin pieni. Selluloosamassa johdetaan sen jälkeen pesuvaiheeseen tai toiseen käsittelyvaiheeseen. Tämä edustaa keksinnön erästä edullista suoritustuotoa.

Keksinnön toisen suoritustuodon mukaisesti käytännöllisesti katsoen kaikki aktiivikloori poistetaan selluloosamassasta. Tämä voi tapahtua esim, siten, että sellu-

loosamassan mukana seuraava neste jokseenkin täydellisesti syrjäytetään vasta lisätyllä nesteellä. Tämä neste voi olla puhdasta yettä, hieman likaantunutta yettä selluloosamassan valmistusprosessin jostakin toisesta käsittelyvaiheesta tai valkaisujäteliöntä, joka sisältää pienen määrän jäljellä olevaa valkaisuainetta.

Keksinnön vielä erään suoritusmuodon mukaisesti syrjäytysneste sisältää alkalia, kuten esimerkiksi natriumhydroksidia.

Tämä merkitsee sitä, että käytännöllisesti katsoen kaikki aktiivikloori poistetaan selluloosamassasta ja että selluloosamassalle jatkossa suoritetaan alkaliuutto. Tämä käsittely on verrattavissa tavanomaiseen alkalivaiheeseen, ja se voidaan suorittaa tällaisessa vaiheessa tavallisesti käytetyssä laitteistossa.

Myös keksinnön kahden yllä mainitun suoritusmuodon mukaisesti selluloosamassa johdetaan kuvatun käsittelyn jälkeen pesuvaiheeseen tai toiseen käsittelyvaiheeseen.

On tärkeää, että selluloosamassan mukana seuraavan nesteen, erotetun nesteen ja uudelleenkierrätetyn nesteen pH-arvoa valvotaan ja säädetään siten, että arvo on välillä 4-6, sopivasti 4,5-5,5 ja edullisesti 4,75-5,25.

Valkaisemalla selluloosamassa keksinnön mukaisesti saadaan joukko etuja.

Suuri osa siitä klooridioksidista, joka on aiemmin käytetty eri valkaisu vaiheiden valkaisussa, voidaan korvata halvemmalla valkaisukemikaalilla kloori ilman, että orgaanisesti sidotun kloorin (ts. myrkyllisimmän aineen) määrä suurenee valkaisujäteliemessä. Tämä merkitsee, että taloudelliselta kannalta hyvin tärkeää yhteyttä kloorin ja natriumhydroksidin käytön välillä valkaisu vaiheessa voidaan noudattaa edullisella tavalla. Liian vähäinen kloorin käyttö johtaa liian pieneen natriumhydroksidin tuotantoon suhteessa kysyntään selluloosateollisuudessa, mikä vuorostaan johtaa kalliimpaan natriumhydroksidiin ja valkaistun selluloosamassan suurempiin kokonaisvalmistuskustannuksiin.

Lisätty klooridioksidimäärä käytetään hyväksi paremmin, luultavasti sen takia, että kloorin lisäys keksinnön mukaisesti vaikuttaa HClO_2 :n hajoamista vastaan HClO :ksi ja HClO_3 :ksi. Käsittelylämpötilaa voidaan alentaa ja aikaa lyhentää verrattuna tavanomaiseen klooridioksidivalkaaisuun keksinnön mukaisen valkaisu-

5 menetelmän suuremman hyötysuhteen (suuren reaktionopeuden) ansiosta. Lämpötilan alennus merkitsee energian säästöä ja lyhyempi aika sitä, että esim. valkaisutornien muodossa olevat viipymätilavuudet muodostuvat pienemmiksi, mikä

10 pienentää investointi- ja käyttökustannuksia.

Kuviossa 1 esitetään keksinnön mukaisen menetelmän erään edullisen suoritusmuodon vuokaavio.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tehty ko-
keita, ja saavutetut tulokset käyvät ilmi seuraavista
15 suoritusesimerkeistä.

Esimerkki 1

Koivusulfaattimassa, jonka kappaluku oli 2,7 ja viskositeetti 1179 dm^3/kg , valkaistiin osaksi klooridioksidilla tavanomaisen tekniikan mukaisesti ja osaksi

20 klooridioksidilla keksinnön mukaisesti.

Tavanomaisen tekniikan mukaisesti valkaistaessa (O-koe) punnittiin 334 g 12-prosenttista massasuspensiota valkaisuastiassa, 116 g vettä lisättiin. Seos temperoitiin vesikylvyssä 42°C :seen. 50,2 ml klooridioksidiliuosta, jonka väkevyys oli 13 g aktiiviliuosta/litra, lisättiin.

25 Klooridioksidiliuos sekoitettiin massaan mekaanisella tärytyksellä 2 minuutin ajan laskettuna klooridioksidin lisäyksestä. Valkaisuastia pidettiin sen jälkeen vesikylvyssä 30 minuuttia. Sen jälkeen valkaisu keskeytettiin,

30 ja massauspension pH-arvo ja jäämäklooripitoisuus määritettiin. Selluloosamassan pesun jälkeen tislatusella vedellä määritettiin sen vaaleus ja viskositeetti.

Keksinnön mukaisessa valkaisuissa punnittiin myös 334 g 12-prosenttista selluloosamassaa valkaisuastiassa, ja tähän lisättiin 89,2 g vettä. Seos temperoitiin vesikylvyssä 42°C :seen. 0,1 g NaOH:a lisättiin massauspensioon tarkoituksella hieman suurentaa sen pH-arvoa.

Massasuspensiota mekaanisesti sekoitettaessa lisättiin 76,9 ml klooridioksidiliuosta, jonka väkevyys oli 13 g aktiiviklooria/litra. Klooridioksidiliuoksen lisäyksestä aloitettiin ajan mittaus. 5 minuutin kuluttua massasuspensiosta puristettiin 367 ml nestettä. Tämä neste sisälsi tietyn määrän käyttämätöntä aktiiviklooria. Nesteen pH-arvo ja jäämäklooripitoisuus määritettiin. Valkaisusta, joka sisälsi selluloosamassaa, jonka sakeus oli suurentunut, pidettiin vielä 25 minuuttia 42°C:ssa. Tämän ajanjakson aikana jäljellä oleva aktiivikloori sai reagoida selluloosamassan kanssa. Sen jälkeen valkaisu keskeytettiin, ja massauspension pH-arvo ja jäämäklooripitoisuus määritettiin. Selluloosamassan pesun jälkeen tislattulla vedellä määritettiin sen vaaleus ja viskositeetti.

Olosuhteet ja tulokset esitetään alla olevassa taulukossa 1.

	Taulukko I	O-koe	Keksinnön mukaan
Massan sakeus, %	8		
ennen puristusta			8
puristuksen jälkeen			30
Lämpötila, °C	42		42
Aika, minuuttia	30		
ennen puristusta			5
puristuksen jälkeen			25
Aktiivikloorin lisäys, %	1,63		2,50
Aktiivikloorijäännös ennen puristusta, %			1,90
Pois puristettu aktiivikloori, %			1,52
Massan mukana toiseen vaiheeseen seuraava aktiivikloori, %			0,38
Pois puristetun nesteen pH			5,25
Loppu-pH	3,3		4,90
Aktiivikloorijäännös, %	0,97		0,08
Vaaleus, % ISO	69,1		79,5
Viskositeetti, dm ³ /kg	1195		1130

Valkaisukemikaalien lisäys laskettiin %:eina absoluuttisen kuivasta massasta. Sama pätee jäämäklooripitoisuuteen. Vaaleus määritettiin SCAN-C 11:75:n mukaan ja viskositeetti SCAN-C 15:62:n mukaan.

Kuten yllä olevasta taulukosta käy ilmi, on keksinnön mukainen valkaisutapa huomattavasti tehokkaampi kuin tavanomainen klooridioksidivalkaisu, mikä ilmenee selluloosamassan huomattavasti suurempana vaaleutena ja massasuspension huomattavasti pienempänä jäämäklooripitoisuutena lämpötilan ja kokonaisvalkaisuajan ollessa samat.

Huolimatta O-kokeen ja keksinnön mukaisten massojen vaaleuden suuresta erosta on keksinnön mukaisen massan viskositeetti vain mitättömästi pienempi kuin O-kokeen mukaisen massan viskositeetti.

Yllä kuvattu koe on tarkoitettu valaisemaan keksinnön sitä suoritusmuotoa, jossa tuoretta klooridioksidia koko ajan lisätään valkuvalkaisuvaiheeseen, kun taas poistettua aktiiviklooria sisältävä valkaisuneste käytetään toisessa valkaisuvaiheessa tai muihin tarkoituksiin, kuten esim. jäteveden käsittelyyn.

Tässä tapauksessa poispuristettua nestettä, joka sisälsi 1,52 % aktiiviklooria, käytetään seuraavan kokeen lähtövalkaisunesteenä.

Esimerkki 2

Samaa koivusulfaattimassaa kuin esimerkissä 1 käytettiin myös tässä kokeessa keksinnön mukaisesti, ts. massan kappaluku oli 2,7 ja viskositeetti 1179 dm³/kg.

Kuten yllä mainittiin, käytettiin lähtövalkaisunesteenä esimerkin 1 pois puristettua valkaisunestettä. Tämä tuoreutettiin sekä kloorilla että klooridioksidilla.

334 g 12-prosenttista selluloosamassaa punnittiin valkaisuastiaan. Massasuspensioon lisättiin 411 ml valkaisuliosta, jonka väkevyys oli 2,43 g aktiiviklooria/litra, ja 0,1 g NaOH:a. Valkaisuliuos saatiin sekoittamalla 367 ml esimerkin 1 pois puristettua nestettä, 25,3 ml kloorivesiliuosta, jonka väkevyys oli 6 g aktiiviklooria/litra, ja 18,5 ml klooridioksidiliuosta, jonka väkevyys oli 13 g aktiiviklooria/litra. Valkaisunesteen lisäyksestä selluloosamassaan aloitettiin ajan mittaus. 5 minuutin kuluttua selluloosamassasta puristettiin 561 ml nestettä.

Puristetun nesteen pH ja jäämäklooripitoisuus määritettiin. Valkaisuastia, joka sisälsi selluloosamassaa, jonka sakeus oli suurentunut, pidettiin vielä 25 minuuttia 42°C:ssa. Tämän ajanjakson aikana aktiivikloori sai reagoida selluloosamassan kanssa. Sen jälkeen
 5 valkaisu keskeytettiin, ja massasuspension pH ja jäämäklooripitoisuus määritettiin. Selluloosamassan pesun jälkeen tiŕlatulla vedellä määritettiin sen vaaleus ja viskositeetti. Olosuhteet ja tulokset esitetään seuraavassa taulukossa 2 mitä tulee kokeisiin keksinnön mukaisesti sekä tässä esimerkissä että esimerkissä 1.
 10

Taulukko II

Keksinnön mukaisesti

Massan sakeus, %		Keksinnön mukaisesti	
	ennen puristusta	8	5,4
15	puristuksen jälkeen	30	22,2
	Lämpötila, °C	42	42
	Aika, minuuttia		
	ennen puristusta	5	5
	puristuksen jälkeen	25	25
20	Aktiivikloorin lisäys, %	2,50	2,50
	Aktiivikloorijäännös ennen puristusta, %	1,90	1,85
	Pois puristettu aktiivikloori, %	1,52	1,48
	Massan mukana toiseen vaiheeseen seuraava, aktiivikloori, %	0,38	0,37
25	pois puristetun nesteen pH	5,25	5,10
	Loppu-pH	4,90	4,70
	Aktiivikloorijäännös	0,08	0,03
	Vaaleus, % ISO	79,5	78,5
	Viskositeetti, dm ³ /kg	1130	1115
30	Orgaanisesti sidottu kloori valkaisu-		
	jäteliemessä mg/kg orgaanisesti sidottua ainetta	25	27

Valkaisukemikaalien lisäys laskettiin %:eina absoluuttisen kuivasta massasta. Sama pätee jäämäklooripitoisuuteen. Vaaleus määritettiin SCAN-C 11:75:n mukaan ja viskositeetti SCAN-C 15:62:n mukaan. Orgaanisesti sidotun kloorin määrä valkaisu-jäteliemessä määritettiin petrolieetterillä uuton jälkeen.

Kuten edellä olevasta taulukosta käy ilmi, molemmille massoille saatiin samanarvoinen vaaleus. Viskositeetissa on vain marginaalinen ero. Se mikä erottaa nämä kokeet toisistaan on, kuten aiemmin todettiin, että kokeessa 1 on tuoretta klooridioksidia lisätty selluloosamassaan, kun taas kokeessa 2 on kokeesta 1 pois puristettua valkaisu-nestettä vahvistettu tuoreella kloorilla ja käytetty tuoretta klooridioksidia. Koe 2 osoittaa, että suuri osa lisäystä tuoreesta aktiivikloorista voi olla klooria. Tässä kokeessa lisättiin, kuten näkyy, 39 % klooria lisätyn tuoreen aktiivikloorin kokonaismäärästä. Tämä osoittaa, että suuri osa kalliista valkaisukemikaalista klooridioksidi voidaan korvata halvalla valkaisukemikaalilla kloori keksinnön mukaisessa menetelmässä ilman, että massan laatuominaisuudet huononevat, ja ilman mainittavaa orgaanisesti sidotun kloorin lisäystä valkaisu-jäteliemessä.

Esimerkki 3

Keksinnön mukaisella menetelmällä on tehty kokeita myös tehtaan koelaitteistossa. Koe suoritettiin kuviossa 1 esitetyn vuokaavion mukaisesti.

Koe tehtiin kuusisulfaattimassalla, jonka kappaluku oli 8,0 ja viskositeetti 1115 dm^3/kg . Vertailun vuoksi massa valkaistiin tavanomaisessa klooridioksidivaiheessa (O-koe).

O-kokeessa massan sakeus oli 8 % lämpötila 60°C ja aika 180 minuuttia. Lisätty klooridioksidimäärä oli 2,2 % aktiiviklooria laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta. Massasuspension pH valkaisu-lopussa oli 2,9 ja aktiivikloorin jäämepitoisuus 0,05 % laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta.

Keksinnön mukaisessa kokeessa yllä mainitun massan suspensio, jonka sakeus oli 16 %, kuljetettiin johdon 1 kautta sekoittimeen 2. Tässä sekoittimessa selluloosamassa sekoitettiin klooridioksidin vesiliuokseen, jota syötettiin johdon 3 kautta. Lisätty klooridioksidimäärä oli 3,7 aktiiviklooria laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta. Massan sakeus aleni tällöin 3,3 %:iin. Massasuspensio kuljetettiin sen jälkeen viipymätilavuuden 4 läpi, joka oli sellainen, että viipymäajaksi tuli 2 minuuttia. Massasuspensiota edelleen kuljetettaessa se saapui laitteeseen 5, jossa nestettä puristettiin pois ja poistettiin massasuspensiosta johdon 6 kautta. Tällöin massan sakeus nousi 15,1 %:iin. Sen jälkeen massasuspensio vietiin valkaisutorniin 7, jossa selluloosamassalla oli mahdollisuus reagoida jäljellä olevan kloorin kanssa 30 minuutin ajan lämpötilassa 60°C. Valkaisutornin 7 jälkeen valkaisuprosessi keskeytettiin kuljettamalla massasuspensio esittämättä jätetylle pesusuodattimelle. Massasuspension pH ja aktiivikloorin jäämäpitoisuus olivat valkaisun lopussa 4,8 ja vastaavasti 0,03 % laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta.

Pois puristettu neste johdettiin johdon 6 kautta sekoitusastiaan 8. Nesteen mukana seurasi 2,07 % aktiiviklooria laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta. Johdon 9 kautta nesteeseen johdettiin kloorikaasua, joka vastasi 0,44 % aktiiviklooria. Tuoreutettu neste johdettiin johdon 10 kautta toiseen sekoitusastiaan 11. Johdon 12 kautta nesteeseen lisättiin klooridioksidivettä, jonka väkevyys oli 23,2 g aktiiviklooria/litra. Klooridioksidi-
vesi sisälsi pienen määrän klooria.

73020

Tämä neste muodosti sen klooridioksidin vesiliuoksen, joka aiemmin esitetyn mukaisesti johdettiin massasuspensioon johdon 3 kautta.

O-kokeen ja keksinnön mukaisesti valmistettujen pestyjen massojen vaaleus ja viskositeetti määritettiin.

- 5 Saadut analyysitiedot ja kemikaalien kulutus käyvät selville alla olevasta taulukosta 3.

Taulukko III

	O-koe	Keksinnön mukaan
10 Vaaleus, % ISO	78,5	78,3
Viskositeetti, dm^3/kg	1045	1060
Klooridioksidin kulutus, % aktiivi-		
klooria	2,2	1,20
Kloorin kulutus, %	-	0,44

- 15 Yllä olevat tulokset osoittavat, että massan ominaisuudet vaaleus ja viskositeetti ovat molemmilla massoilla samanarvoiset huolimatta siitä, että valkaisu-
- 20 kemikaalien kulutus keksinnön mukaisessa menetelmässä on huomattavasti pienempi kuin O-kokeessa. Edelleen on valkaisu-
- 25 valkaisu-aika keksinnön mukaisessa menetelmässä huomattavasti lyhyempi. Tämä merkitsee, sitä että keksinnön mukaisen valkaisun taloudellisuus on ylivoimaisesti parempi kuin tavanomaisen klooridioksidivaiheen taloudellisuus.

Esimerkki 4

- 25 Keksinnön mukaisella menetelmällä on myös tehty koe mäntysulfaattimassalla tehtaalla koelaitteistossa. Koe suoritettiin kuviossa 1 esitetyn vuokaavion mukaisesti.

- 30 Koe tehtiin yllä mainitulla massalla, jonka kappalu-
 luku oli 3,0 ja viskositeetti $995 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Vertailun vuoksi
 massa valkaistiin tavanomaisessa klooridioksidivaiheessa
 (O-koe).

O-kokeessa massan sakeus oli 8 %, lämpötila 60°C ja aika 180 minuuttia. Lisätty klooridioksidimäärä oli 1,6 % aktiiviklooria laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta. Massasuspension pH valkaisun lopussa oli 2,9 ja aktiivikloorin jäämäpitoisuus 0,08 % laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta.

Keksinnön mukaisessa kokeessa kuljetettiin yllä mainitun massan suspensio, jonka sakeus oli 16 %, johdon 1 kautta sekoittimeen 2. Tässä sekoittimessa selluloosamassa sekoitettiin klooridioksidin vesiliuokseen, jota syötettiin johdon 3 kautta. Lisätty klooridioksidimäärä oli 2,7 % aktiiviklooria laskettuna absoluuttisen kuivasta massasta. Massan sakeus aleni tällöin 8 %:iin. Massasuspensio kuljetettiin sen jälkeen viipymätilavuuteen 4, joka oli sellainen, että viipymäajaksi tuli 30 minuuttia. Lämpötila oli 60°C. Massasuspensiota edelleen kuljetettaessa se saapui laitteeseen 5, jossa nestettä poistettiin massasuspensiosta syrjäyttämällä puristussuodattimella pesunesteellä, jota syötettiin johdon 13 kautta. Tällöin poistettiin käytännöllisesti katsoen kaikki aktiivikloori johdon 6 kautta, mikä merkitsi sitä, että valkaisuprosessi keskeytettiin. Massauspension pH oli valkaisun lopussa 5,1. Aktiivikloorimäärä syrjäytetyssä nesteessä johdossa 6 oli 1,62 %. Syrjäytetty neste johdettiin johdon 6 kautta sekoitusastiaan 8. Johdon 9 kautta nesteeseen lisättiin 0,41 % aktiiviklooria vastaavasti kloorikaasua. Johdon 10 kautta 91 % syrjäytetystä nesteestä johdettiin sekoitusastiaan 11. Johdon 12 kautta nesteeseen johdettiin klooridioksidivettä, jonka väkevyys oli 15 g aktiiviklooria/litra. Johdon 12 kautta lisättiin niin ollen klooridioksidia 0,85 % vastaavasti. Näin saatu klooridioksidin vesiliuos johdettiin aiemmin esitetyn mukaisesti massauspensioon johdon 3 kautta.

O-kokeen ja keksinnön mukaisesti valmistettujen pestyjen massojen vaaleus ja viskositeetti määritettiin. Saadut analyysitiedot ja kemikaalien kulutus käyvät ilmi alla olevasta taulukosta 4.

Taulukko IV

	O-koe	Keksinnön mukaan
5 Vaaleus, % ISO	80,2	79,5
Viskositeetti, dm^3/kg	945	960
Klooridioksidin kulutus, % aktiiviklooria	1,52	0,85
10 Kloorin kulutus, %	-	0,41
Aktiiviklooria palautuksessa (johtojen 14 ja 15 kautta), %	-	0,18

Yllä olevat tulokset osittavat, että massan ominaisuudet vaaleus ja viskositeetti ovat samanarvoiset molemissa massoissa huolimatta siitä, että valkaisukemikaalien kulutus on huomattavasti pienempi keksinnön mukaisessa menetelmässä kuin O-kokeessa.

Kuten yllä esitetään, 91 % sekoitusastiassa 8 olevasta valkaisunesteestä johdettiin johdon 10, sekoitusastian 11 ja johdon 3 kautta takaisin lähtövalkaisuvaiheeseen. Muu valkaisunestemäärä (9 %) johdettiin johtojen 14 ja 15 kautta esittämättä jätetyn valkaisusarjan tavanomaiseen myöhempään klooridioksidivaiheeseen jossa se muodostui lisätyn valkaisunestemäärän osan. Tämän ansiosta alkuperäinen selluloosamassaan lisätty valkaisunestemäärä tulee täysin hyväksi käytetyksi. Tämä merkitsee sitä, että keksinnön mukainen selluloosamassan valkaisu on taloudelliselta kannalta ylivoimainen verrattuna tavanomaisessa klooridioksidivaiheessa suoritettuun selluloosamassan valkaisuun.

Edellä olevissa suoritusesimerkeissä esitetään tuoreutetun, erotetun valkaisunesteen osan hyväksikäyttö valkaisusarjan myöhemmässä vaiheessa. Kuljettamalla tämä neste johtojen 14 ja 16 kautta voidaan valkaisuneste käyttää hyväksi valkaisusarjan aiemmassa valkaisuvaiheessa. Kuljettamalla neste johtojen 14 ja 17 kautta neste voidaan 35 käyttää hyväksi toisessa valkaisimossa tai esimerkiksi jäteveden käsittelyssä.

1. Menetelmä ligniinin poistamiseksi selluloosamassasta ja/tai selluloosamassan valkaisuemiseksi pääasiassa klooridioksidilla, jolloin selluloosamassaan johdetaan klooridioksidia sisältävää nestettä ja selluloosamassa
5 saatetaan reagoimaan klooridioksidin kanssa tietyn ajan ennen kuin aktiivisen kloorin määrä alenee huomattavasti, mahdollisesti mitättömän pieneen määrään, vähentämällä selluloosamassan mukana seuraavan nesteen määrää ja/tai
10 syrjäyttämällä mainittu neste vastasyötetyllä nesteellä, t u n n e t t u siitä, että aktiivista klooria sisältävä poistettu neste kloorilla ja mahdollista klooridioksidilla suoritettun tuorentuksen jälkeen pääasiassa johdetaan vastasyötettyyn selluloosamassaan samassa ligniininpoisto/valkaisu-
15 suvaiheessa ja/tai selluloosamassaan toisessa ligniininpoisto/valkaisu-
suvaiheessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että selluloosamassan mukana
seuraava nestemäärä ennen ligniininpoisto/valkaisu-
20 heen alkua on sellainen, että massan sakeus on 2-40 %, sopivasti 3-37 %, edullisesti 8-35 %, ja että massan sakeus klooridioksidia sisältävää nestettä lisäämällä annetaan 1,5-30%:iin, sopivasti 2,5-30%:iin, edullisesti 6-25%:iin.

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että aika klooridioksidia sisältävän nesteen lisäyksen ja selluloosamassaan käytettävissä olevan aktiivisen kloorin alenemisen välillä on 0,1-30 minuuttia, sopivasti 0,20-20 minuuttia, edullisesti
30 0,3-30 minuuttia.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että erotettuun nesteeseen lisätty kloorimäärä on 10-35 %, sopivasti 15-30 %, edullisesti 22-26 % nesteessä jo olevasta aktiivisen kloorin määrästä.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä,

t u n n e t t u siitä, että selluloosamassan mukana seuraava neste, erotettu neste ja tuoreutettu neste saatetaan pH-arvoon 4-6, sopivasti 4,5-5,5, edullisesti 4,75-5,25.

5 6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että selluloosamassaa varten käytettävissä olevaa aktiivisen kloorin määrää alennetaan vain siinä määrin, että jäljellä oleva määrä on huomattava ja että selluloosamassa saatetaan jatkamaan reagointia jäljellä olevan aktiivisen kloorin kanssa toisessa vaiheessa.

10 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että selluloosamassa saatetaan reagoimaan jäljellä olevan aktiivisen kloorin kanssa 0,1-60 minuutin, sopivasti 0,2-45 minuutin, edullisesti 0,3-30 minuutin ajan.

15

Patentkrav:

1. Förfarande för delignifiering och/eller blekning
av cellulosamassa medelst huvudsakligen klordioxid, varvid
5 cellulosamassan tillföres en kloridoxid innehållande vätska
och cellulosamassan bringas reagera med klordioxiden en viss
tid, innan mängden tillgänglig aktiv klor minskas avsevärt,
eventuellt till en försumbar mängd, genom att mängden med
cellulosamassan följande vätska minskas och/eller nämnda
10 vätska förtränges med nytillförd vätska, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att avskild vätska innehållande aktiv klor
efter uppfärskning med klor och eventuellt med klordioxid
huvudsakligen tillföres nytillförd cellulosamassa i samma
delignifierings/blekningssteg och/eller cellulosamassa i
15 annat delignifierings/blekningssteg.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att mängden med cellulosamassan föl-
jande vätska före delignifieringens/blekningens början är
sådan, att massakoncentrationen uppgår till 2-40 %, lämpli-
20 gen 3-37 %, företrädesvis 8-35 % och att massakoncentrationen
genom tillsats av den klordioxid innehållande vätskan sän-
kes till 1.5-30 %, lämpligen 2.5-30 %, företrädesvis 6-25 %.

3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att tiden mellan tillsatsen av den
25 klordioxid innehållande vätskan och minskningen av den för
cellulosamassan tillgängliga aktiva klore är 0.1-30 minu-
ter, lämpligen 0.2-20 minuter, företrädesvis 0.3-10 minuter.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att mängden klor som tillföres den
30 avskilda vätskan är 10-35 %, lämpligen 15-30 %, företrädes-
vis 22-26 % av i vätskan redan befintlig mängd aktiv klor.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att med cellulosamassan följande
vätska, avskild vätska och uppfärskad vätska bibringas
35 ett pH-värde av 4-6, lämpligen 4.5-5.5, företrädesvis 4.75-
5.25.

5 6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att mängden för cellulosamassa till-
gänglig aktiv klor minskas endast i sådan utsträckning att
kvarvarande mängd är betydande och att cellulosamassan
bringas fortsätta att reagera med kvarvarande aktiv klor i
ett andra steg.

10 7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att cellulosamassan bringas reagera
med kvarvarande aktiv klor under en tid av 0.1-60 minuter,
lämpligen 0.2-45 minuter, företrädesvis 0.3-30 minuter.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Ruotsi-Sverige(SE)
351 691, 390 178.

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 220 449.

Fig. 1

